

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-327758
(P2000-327758A)

(43)公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 63/52		C 0 8 G 63/52	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 4 J 0 2 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R 4 M 1 0 9
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-144774
(22)出願日 平成11年5月25日(1999.5.25)

(71)出願人 000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72)発明者 松尾 雄一郎
埼玉県大宮市北袋町2-336
(72)発明者 森 哲
東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽203
(72)発明者 小柳 敬夫
東京都板橋区赤塚3-31-9
(72)発明者 横島 実
茨城県取手市井野台4-6-32

最終頁に続く

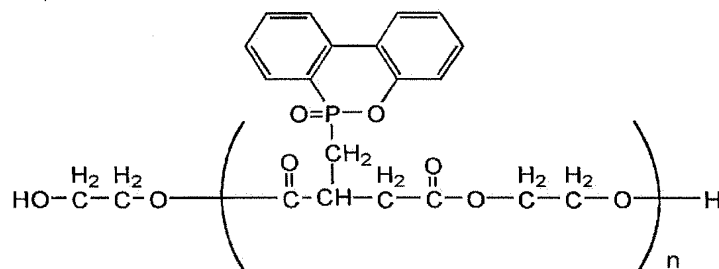
(54)【発明の名称】 不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【課題】希アルカリ水溶液中での現像性に優れ、得られた硬化物が耐屈曲性、耐折性、難燃性に優れたフレキシブルプリント配線板のレジストインキ用として好適な組成物を得るための新規樹脂を提供する。

【解決手段】1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)とを反応させて得られる不飽和基含有ジオール化合物(c)と式(1)

【化1】



(1)

(式中、nの平均値は、1~15の数である。)で表されるジオール化合物(d)と、任意成分として(c)及び(d)成分以外のポリオール化合物(e)と、1分子

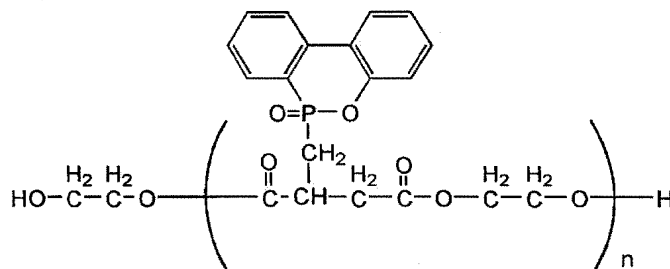
中に酸無水物基を2つ有する化合物(f)とを反応させてなる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に 2 つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) と

を反応させて得られる不飽和基含有ジオール化合物 (c) と式 (1)

【化 1】



(1)

(式中、n の平均値は、1～15 の数である。) で表されるジオール化合物 (d) と、任意成分として (c) 及び (d) 成分以外のポリオール化合物 (e) と、1 分子中に酸無水物基を 2 つ有する化合物 (f) とを反応させてなる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A)。

【請求項 2】 請求項 1 記載の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A) と希釈剤 (B) を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 3】 光重合開始剤 (C) 及び硬化成分 (D) を含有することを特徴とする請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 プリント配線基板のレジスト用である請求項 2 または 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の樹脂組成物の硬化物の層を有する物品。

【請求項 7】 プリント配線板である請求項 6 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、これを用いた樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板製造の際のカバーレイ、ソルダーレジスト及びメッキレジスト等に使用でき、希アルカリ水溶液で現像が可能で、耐屈曲性、耐折性、密着性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等に優れたレジストに適した硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、省資源、省エネルギー、作業性向上、生産性向上などの理由により各種分野において紫外線硬化型組成物が多用されてきている。プリント配線板加工分野においても同様の理由によりソルダーレジストインキ、マーキングインキなど種々のインキが従来の熱硬化型組成物から紫外線硬化型組成物へと移行した。たとえば、特公昭 56-40329 号公報には、エポキシ

樹脂-光重合性 α , β -不飽和カルボン酸付加生成物と二塩基性カルボン酸無水物との反応生成物、光重合性単量体および光重合開始剤を含有する硬化性感光材料が記載されている。これまで、フレキシブルプリント配線板と言われているポリイミド基板に用いるソルダーレジストはカバーレイフィルムと呼ばれるポリイミドフィルムをパターンに合わせた金型で打ち抜いたのち接着剤を用いて張り付けるタイプや、可撓性を持たせた紫外線硬化型または熱硬化型のソルダーレジストインキをスクリーン印刷法により塗布するタイプのものではあった。リジット (硬質) 基板と呼ばれる一般のプリント配線板は、エレクトロニクスの進歩に伴う高密度化実現のため、ソルダーレジストに対しても高精度、高解像性の要求が高まった。従来のスクリーン印刷法ではパターン精度が得られない為、液状フォトレジスト法が提案され、現在 50 % 以上導入されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 フレキシブルプリント配線板の分野でも高密度化が近年要求されてきているが、従来の液状フォトソルダーレジストでは、パターン精度は得られるものの塗膜が硬くポリイミドとの密着性が悪いため、十分な可撓性や耐折性が得られず、また、可撓性はある程度得られるものの作業性が悪く耐薬品性、耐熱性が不十分であり、難燃性に関しても提案されていない。

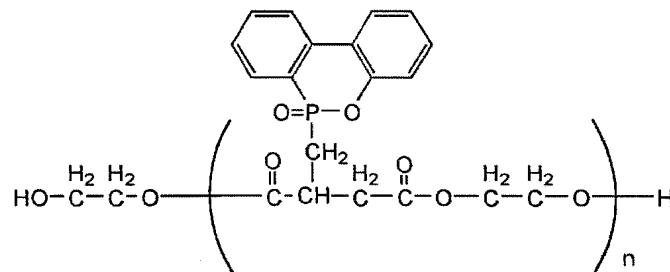
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、特定のポリカルボン酸樹脂を使用することによって、希アルカリ水溶液での現像が可能であり、その硬化皮膜も可撓性、耐折性、密着性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等に優れたものである、フレキシブルプリント配線板用レジストインキ組成物に適する樹脂組成物を見出した。即ち、本発明は、
1. 1 分子中に 2 つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) とを反応させて得られる不飽和基含有ジオール化合物 (c) と式

(1)

【化2】

【0005】



(1)

【0006】(式中、 n の平均値は、1～15の数である。)で表されるジオール化合物(d)と、任意成分として(c)及び(d)成分以外のポリオール化合物(e)と、1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(f)とを反応させてなる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、

2. 1項に記載の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、

3. 光重合開始剤(C)及び硬化成分(D)を含有することを特徴とする樹脂組成物、

4. プリント配線基板のレジスト用である2または3項に記載の樹脂組成物、

5. 2ないし4項のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、

6. 5項に記載の樹脂組成物の硬化物の層を有する物品、

7. プリント配線板である6項記載の物品、に関する。

【0007】本発明の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)は、1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)とを反応させて得られる不飽和基含有ジオール化合物(c)と前記式(1)で表されるジオール化合物(d)と、任意成分として(c)及び(d)成分以外のポリオール化合物(e)と、1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(f)とを反応させることにより得ることができる。

【0008】具体的には、第1の反応で、エポキシ樹脂(a)のエポキシ基とモノカルボン酸(b)のカルボキシル基との反応により水酸基が形成され(c)成分を得る。次いで(c)、(d)及び任意成分の(e)の水酸基が1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(f)とエステル化反応する。

【0009】1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)としては、例えばジグリシジルエーテル化合物、ジグリシジルエステル化合物、ジグリシジリアミン化合物等が挙げられる。

【0010】ジグリシジルエーテル化合物は、ジオール

化合物とエピクロロヒドリンを、前者の水酸基1当量に対し後者を1当量以上加え反応させることにより得られる。ポリオール化合物としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、レゾルシノール、ビスフェノール、テトラメチルビスフェノール、テトラアルキルビスフェノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールA、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ヘキサジメタノール、ダイマー酸ジオール等があげられる。

【0011】ジグリシジルエステル化合物は、ジカルボキシル化合物とエピクロロヒドリンを、前者のカルボキシル基1当量に対し後者1当量以上加え反応させることにより得られる。ポリカルボキシル化合物としては、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、こはく酸、マレイン酸等があげられる。また、ジグリシジリアミン化合物は、ポリアミノ化合物とエピクロロヒドリンを、前者アミノ基1当量に対し後者1当量以上加え反応させることにより得られる。ポリアミノ化合物としては、例えばアニリン、o-トルイジン等が挙げられる。

【0012】次に、前記不飽和基含有モノカルボン酸(b)としては、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフルルアクリル酸、飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との等モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メ

タ) アクリレート誘導体類との等モル反応物である半エステル類等があげられる。

【0013】半エステル類製造に使用する飽和又は不飽和二塩基酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等があげられる。また、1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体類としては、例えば

ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブ

ロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等があげられる。

【0014】また、別の半エステル類製造に使用する飽和または不飽和二塩基酸としては、例えばコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等があげられ、モノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート等があげられる。

【0015】これらの不飽和基含有モノカルボン酸

(b)は単独または混合して用いることができる。特に好ましいモノカルボン酸は、(メタ)アクリル酸である。

【0016】不飽和基含有ジオール化合物(c)を得るために、上記のエポキシ樹脂(a)のエポキシ基の1当量に対して、不飽和基含有モノカルボン酸(b)、約0.8~1.3モルとなる比で反応させるのが好ましく、特に好ましくは約0.9~1.1モルとなる比で反応させる。

【0017】反応時に、希釈剤として、エチルメチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどのエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類又は、カルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ

(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の反応性単量体類を使用するのが好ましい。

【0018】更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等があげられる。該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1~10重量%である。反応中の重合を防止するために、重合防止剤を使用するのが好ましい。重合防止剤としては、例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01~1重量%である。反応温度は、好ましくは60~150℃である。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。

【0019】本発明で用いる前記式(1)で表されるジオール化合物(d)は、2(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサイド-10-ホスファフェノントレン-10-イル)メチルコハク酸ビス(2-ヒドロキシエチル)エステル重合体であり、市場より容易に入手することができる。例えば、(株)三光開発科学研究所製、品名 M-Ester-HP(平均分子量2500)、式(1)中のnの平均値は、約6.7である。)等である。

【0020】本発明で用いる(c)及び(d)以外のポリオール化合物(e)としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フェノリックポリオール、シリコンポリオール及び/又はウレタンポリオール等が挙げられる。

【0021】アルキルポリオールとしては、例えば1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ヘキサングジメタノール、ダイマー酸ジオール、ジメチロールプロピオン酸等が挙げられる。

【0022】ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ヘキサングジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレング

リコール等ジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、ピロメリット酸、エチレングリコールビストリメリテート等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100～100,000が好ましい。

【0023】付加重合ポリエステルポリオールとしては、例えばポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

【0024】ポリエーテルポリオールとしては、PEG系、PPG系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

【0025】上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。

【0026】その他のポリオールとしては、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノリックポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃ポリオール、シロキサン結合を有するシリコンポリオール等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0027】ウレタンポリオールとしては、上記ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応物が挙げられ、ポリイソシアネート化合物としては、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、水添MDI、リレンジイソシアネート、等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0028】前記ポリオール化合物の水酸基1当量に対

して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基は0.5～1.0未満当量反応させるのが好ましい。このウレタン化反応は公知の方法で行うことができ、反応温度は、通常、常温～100℃、好ましくは50～90℃である。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えば、トリエチルアミン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。

【0029】1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(f)としては、例えば、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)等が挙げられる。

【0030】次に、不飽和基含有ジオール化合物(c)、式(1)で表されるジオール化合物(d)、任意成分として(c)及び(d)以外のポリオール化合物(e)、と前記の1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(f)の反応は、前記(c)+(d)+(e)の合計の水酸基1当量あたり前記の1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(f)を0.1～0.9当量反応させるのが好ましい。反応温度は60～150℃、反応時間は、1～10時間が好ましく、トリエチルアミン等の触媒を0.1～10%添加してもよい。

【0031】(c)、(d)及び(e)の使用割合は、(c)と(d)+(e)の使用割合として、(c)は、40～99重量%が好ましく、特に好ましくは70～97重量%であり、(d)+(e)の総量は、好ましくは1～60重量%であり、特に好ましくは3～30重量%である。(d)と(e)の使用割合は、(d)は好ましくは40～100重量%であり、特に好ましくは60～100重量%であり(e)は、好ましくは、0～60重量%であり、特に好ましくは、0～40重量%である。

【0032】このようにして得られた不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)の酸価(mg KOH/g)は30～200が好ましく、特に好ましくは50～150である。

【0033】本発明の樹脂組成物は、不飽和基含有ポリカルボン酸(A)と希釈剤(B)とを含有する。この樹脂組成物に含まれる不飽和基含有ポリカルボン酸(A)の量は、組成物中10～80重量%が好ましく、特に15～75重量%が好ましい。

【0034】希釈剤(B)としては、例えば有機溶剤および/または光重合性モノマーが使用できる。有機溶剤の代表的なものとしては、例えばエチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブ

チルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等を挙げることができる。

【0035】一方、光重合性モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート類、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又は、これらのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物の多価（メタ）アクリレート類、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ（メタ）アクリレート等のフェノール類のエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート類、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジリスシアヌレートなどのグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート類、カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレートなどのε-カプロラクトン変性（メタ）アクリレート類、及びメラミン（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0036】前記の希釈剤（B）は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる希釈剤（B）の量は組成物中、5～80重量%が好ましく、特に好ましくは10～70重量%である。

【0037】前記希釈剤（B）の使用目的は、光重合性モノマーの場合は、（A）成分を希釈し、塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強するものであり、有機溶剤の場合は、（A）成分を溶解し希釈せしめ、それによって液状として塗布し、次いで乾燥させることはより造膜せしめるためである。従って用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

【0038】本発明の樹脂組成物には光重合開始剤

（C）を含有していても良い。光重合開始剤（C）としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類、アセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2，2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、N，N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2，4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4，4'-ジクロロベンゾフェノン、4，4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等があり、単独または2種以上を組合せて用いることができる。

【0039】好ましい組合せは、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン（チバ・ガイギー社製、イルガキュアー907）と2，4-ジエチルチオキサントン（日本化薬（株）製、カヤキュアーDET X）、2-イソプロピルチオキサントンまたは4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイドとの組合せ等である。

【0040】光重合開始剤（C）の使用割合は、本発明の樹脂組成物の不揮発性成分中、0.5～20重量%が好ましく、特に好ましくは1～10重量%である。

【0041】さらに、光重合開始剤（C）には、N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤を単独あるいは2種以上と組合せて用いることができる。その使用量は、樹脂組成物の不揮発性成分中、0.1～20重量%程度である。

【0042】硬化成分（D）としては、不飽和二重結合を有しないものでそれ自身が熱や紫外線等によって硬化するものや、本発明の組成物中の主成分である（A）成分の水酸基やカルボキシル基等と熱や紫外線等で反応するものでも良い。前記硬化成分（D）の使用目的は、密着性、耐熱性、耐メッキ性等のソルダーレジストとしての諸特性を向上させるものである。

10

20

30

40

50

【0043】硬化成分(D)としては、例えば1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブトキシ化メラミン、縮合ヘキサメトキシメラミン等のメラミン誘導体、ジメチロール尿素等の化合物、テトラメチロール・ビスフェノールA等のビスフェノールA系化合物、オキサゾリン化合物等を挙げることができる。

【0044】1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0045】ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば油化シェル(株)製、エピコート1009、1031、大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンN-3050、N-7050、ダウケミカル(株)製、DER-642U、DER-673MF等があげられる。水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば東都化成(株)製、ST-2004、ST-2007等があげられる。ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えば東都化成(株)製、YDF-2004、YDF-2007等があげられる。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば坂本薬品工業(株)製、SR-BBS、SR-TBA-400、東都化成(株)製、YDB-600、YDB-715等があげられる。

【0046】また、ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば日本化薬(株)製、EPPN-201、EOCN-103、EOCN-1020、BREN等があげられる。ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンN-880等があげられる。アミノ基含有エポキシ樹脂としては、例えば油化シェル(株)製、YL-931、YL-933等があげられる。ゴム変性エポキシ樹脂としては、例えば大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンTSR-601、エー・シー・アール(株)製、R-1415-1等があげられる。ビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、例えば日本化薬(株)製、EBPS-200、大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンEXA-1514等があげられる。ビキシレノール型エポキシ樹脂としては、例えば日本油脂(株)製、プレンマーDGT等のジグリシジルテレフタレート、日産化学(株)製、TEPIC等のトリグリシジルイソシアヌレート、油化シェル(株)製、YX-4000等があげられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えば油化シェル(株)製、YL-6056等のビスフェノ

ール型エポキシ樹脂、ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021等があげられる。

【0047】前記の硬化成分(D)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる硬化成分(D)の量は組成分中、1~50重量%が好ましく、特に好ましくは3~45重量%である。

【0048】前記硬化成分(D)の中でエポキシ化合物を使用する場合には、密着性、耐薬品性、耐熱性等の特性により一層向上するためにエポキシ樹脂硬化剤や硬化促進剤類を併用することが好ましい。これらのエポキシ樹脂硬化剤や硬化促進剤類は単独または2種以上混合して用いることができる。エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、前記エポキシ化合物100重量部に対して、0.01~25重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~15重量部である。硬化促進剤類は、必要に応じ、適宜使用される。

【0049】エポキシ樹脂硬化剤としては、例えばイミダゾール誘導体、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類、ポリアミン類及びこれらの有機酸塩および/またはエポキシアダクト、三フッ化ホウ素のアミン錯体、トリアジン誘導体、三級アミン類、ポリフェノール類、前記多塩基酸無水物、スチレンー無水マレイン酸樹脂、フェニルイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物や、トリレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物等があげられる。

【0050】イミダゾール誘導体としては、例えば四国化成工業(株)製、2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等があげられる。ポリアミン類としては、例えばジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等があげられる。トリアジン誘導体としては、例えばエチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等があげられる。三級アミン類としては、例えばトリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ(N-メチル)メラミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノール等があげられる。ポリフェノール類としては、例えばポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック

等があげられる。

【0051】硬化促進剤類としては、例えばトリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類、トリー-n-ブチル(2, 5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムプロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・ガイギー社製、イルガキュア-261、旭電化(株)製、オプトマーSP-170等の光カチオン重合触媒等があげられる。

【0052】本発明の組成物は、更に、密着性、硬度などの特性を向上する目的で必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉等の無機充填剤が使用できる。その使用量は、本発明の組成物中の0~60重量%が好ましく、特に好ましくは5~40重量%である。

【0053】更に、必要に応じて、フタロシアン・ブルー、フタロシアン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の重合禁止剤、アスベスト、オルペン、ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および/または、レベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような添加剤類を用いることができる。

【0054】又、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類等のバインダー樹脂およびポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等の光重合性オリゴマー類もソルダーレジストとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。

【0055】また、本発明の組成物の引火性の低下のために水を添加することもできる。水を添加する場合には、(A)成分のカルボキシル基をトリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N

ーイソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等の3級アミノ基を有する(メタ)アクリレート化合物で造塩することにより、(A)成分を水に溶解するようにすることが好ましい。

【0056】本発明の組成物は、上記配合成分を好ましくは前記の割合で配合し、ロールミル等で均一に混合することにより得られる。

【0057】本発明の組成物は、液状で、レジストインキとして有用であり、また塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。さらに、本発明の組成物は、フィルム基材上に塗布し、有機溶剤を蒸発させ、フィルム状にして使用することもできる。

【0058】本発明の硬化物は、紫外線等の活性光線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等の活性光線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5~160μm程度で、1~60μm程度が好ましい。

【0059】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、本発明の組成物を、必要に応じて塗布方法に適した粘度に調整し、例えば回路形成されたフレキシブルプリント配線板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により0.5~160μm、好ましくは1~60μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を60~110℃で乾燥させた後、ネガフィルムを塗膜に直接に接触させ(又は、接触しない状態で塗膜の上に置く)、次いで活性光線を照射し、未露光部分を希アルカリ水溶液(例えば、0.5~2%炭酸ソーダ水溶液等)で溶解除去(現像)した後、更に諸物性の向上のために、活性光線の照射および/または加熱(例えば、100~200℃で、0.5~1.0時間)によって十分な硬化を行ない硬化皮膜を得る。これにより、可撓性に優れたレジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を向上せしめることができる。活性光線としては、例えば紫外線や可視光線等があげられる。活性光線源としては、例えば低圧又は高圧水銀灯、キセノン灯等があげられる。

【0060】上記、現像に使用されるアルカリ水溶液としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などの希アルカリ水溶液があげられる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドラン

ブなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお実施例中の部は、重量部である。

【0062】合成実施例1

テトラメチルビスフェノールグリシジルエーテル（品名 YX-4000、油化シェルエポキシ（株）製）500部、アクリル酸187、7部、トリフェニルホスフィン3、44部及びp-メトキシフェノール0、68部を仕込み、60℃に昇温、溶解した後、98℃で32時間反応した。次いで2-（9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサイド-10-ホスファフェナントレン-10-イル）メチルコハク酸ビス-（2-ヒドロキシエチル）-エステル重合体（（株）三光開発科学研究所製、品名 M-Ester-HP、平均分子量約2500）100部、無水ピロメリット酸193、6部、カルビトールアセテート530部を加え、98℃で24時間反応させ、固形分酸価103mg KOH/gの不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A-1）を得た。

【0063】合成実施例2

ビスフェノールAグリシジルエーテル168部、アクリル酸72部、トリフェニルホスフィン1、2部及びp-メトキシフェノール0、24部を仕込み、60℃に昇温、溶解した後、98℃で32時間反応した。次いで、2-（9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサイド-10-ホスファフェナントレン-10-イル）メチルコハク酸ビス-（2-ヒドロキシエチル）-エステル重合体（（株）三光開発科学研究所製、品名 M-Ester-HP、平均分子量約2500）35部、無水ピロメリット酸75部、カルビトールアセテート189部を加え、98℃で24時間反応させ、固形分酸価119mg KOH/gの不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A-2）を得た。

【0064】実施例1～3、比較例1～2

表1に示す配合組成（数値は重量部である）に従って組成物を配合し、3本ロールミルで混練し調製した。これをスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて20～30μmの厚さになるようにパターン形成されている銅張ポリイミドフィルム基板（銅厚/12μm・ポリイミドフィルム厚/25μm）に全面塗布し塗膜を80℃の熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ紫外線露光装置（株）オーク製作所、型式HMW-680GW）を用いて、紫外線を照射した（露光量500mJ/cm²）。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2、0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。得られたものについて、後述のとおり現像性および光感度の評価を行った。その後、150℃の熱風乾燥器で40分

加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する試験片について、後述のとおり密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐屈性、耐折性、燃焼性の試験を行なった。それらの結果を表1に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

【0065】（現像性）下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた

△・・・現像時、わずかに残渣のあるもの

×・・・現像時、現像されない部分がある

【0066】（光感度）乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段（ストファー社製）を密着させ積算光量500mJ/cm²の紫外線を照射露光した。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2、0kg/cm²のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認した。

○・・・9段以上

△・・・6～8段

×・・・5段以下

【0067】（密着性）JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100ヶ作りセロテープによりピーリング試験を行い、ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・100/100で剥れのないもの

△・・・50/100～99/100

×・・・0/100～49/100

【0068】（鉛筆硬度）JIS K5400に準じて評価を行った。

【0069】（耐溶剤性）試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬した。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0070】（耐酸性）試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分浸漬した。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0071】（耐熱性）試験片にロジン系フラックスを塗布し260℃の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0072】(耐屈曲性) JIS K5400に準じて行った。試験片を用いて、心棒の直径は2mmとし、クラック発生の有無を観察した。

○・・・・亀裂無し。

×・・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0073】(耐折性) JIS K5016に準じて行った。折り曲げ面の曲率半径は0.38mmとし、クラックが入るまでの折り曲げ回数を測定した。

○・・・・1000回以上

×・・・・1回

【0074】(燃焼性) 表1に示す配合組成に従って各

成分を配合し、3本ロールミルで混練し、組成物を調製した。これをスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて20~30μmの厚さになるようにテフロンシート上に全面塗布し、塗膜を80℃の熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、150℃の熱風乾燥器で40分加熱硬化を行ない硬化膜をテフロンシートから剥離し試験片を得た。この試験片を用いてライターで火を付けて燃焼性の試験を行なった。

○・・・・燃焼しないまたは火がついてもすぐに消える。

×・・・・燃焼する。

【0075】

表1

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
合成実施例1で得た不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-1)	6.9		6.9		
合成実施例2で得た不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-2)		6.4			
KAYARAD ZBR *1				6.9	
KAYARAD PCR *2					6.4
U-200AX *3		5.0			
M-325 *4		3.5			
KAYARAD DPHA *5	3.5		3.5	3.5	
イルガキュア-907 *6	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
KAYACURE DETX-S *7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
KAYACURE BMS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
R-1415-1 *9			10.0		
EXA-4800 *10	10.0	10.0		10.0	10.0
ジシアンジアミド(エポキシ硬化剤)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリカ(無機充填剤)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
フタロシアンブルー(顔料)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アエロジル#200 *11	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
モダフロー *12	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
現像性	○	○	○	△	○
光感度	○	○	○	×	○
密着性	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	5H	5H	5H	4H	7H
耐屈曲性	○	○	○	○	×
耐折性	○	○	○	○	×
耐溶解性	○	○	○	×	○
耐酸性	○	○	○	×	○
耐熱性	○	○	○	×	○
燃焼性	○	○	○	×	×

【0076】注)

1) KAYARAD ZBR-: 日本化薬(株)製、ビスフェノールA型エポキシアクリレート(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1004にアクリル酸を反応させたもの)と無水コハク酸を反応させたもので、カ

ルビトールアセテート2.4、5重量%及びソルベントナフサ10.5重量%含有し、固形分の酸価は、100mg KOH/gである

【0077】*2) KAYARAD PCR-; 日本化薬(株)製、フェノールノボラック型エポキシアクリレ

ート（日本化薬（株）製、EPPN-201にアクリル酸を反応させたもの）と無水コハク酸を反応させたもので、カルビトールアセテート 24.5 重量%及びソルベントナフサ 10.5 重量%含有し、固形分の酸価は、100mg KOH/g である

【0078】*3) U-200AX：新中村化学工業（株）製、ウレタンアクリレート

*4) M-325：東亜合成化学工業（株）製、カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート

*5) KAYARAD DPHA：日本化薬（株）製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレートの混合物

*6) イルガキュアー 907：チバ・ガイギー社製、光重合開始剤、2-メチルー〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノー-1-プロパノン

【0079】*7) KAYACURE DETX-S：日本化薬（株）製、光重合開始剤、2,4-ジエチルチオキサントン

*8) KAYACURE BMS：日本化薬（株）製、光重合開始剤、4-ベンゾイル-4'-メチルフェニルサルファイド

*9) R-1415-1：エー・シー・アール（株）製、ゴム変性エポキシ樹脂

*10) EXA-4800：大日本インキ工業（株）製、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂

*11) アエロジル #200：日本アエロジル（株）製、無水シリカ

*12) モダフロー：モンサント（株）製、レベリング剤

【0080】表 1 の評価結果から明らかなように、本発明のレジストインキ組成物及びその硬化物は、現像性、感光性に優れ、その硬化物は、耐屈曲性、耐折性、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、難燃性等に優れていることは明らかである。

【0081】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、パターンを形成したフィルムを通した選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによるソルダーレジストパターンの形成において、現像性、光感度に優れ、得られた硬化物が耐屈曲性、耐折性、難燃性に優れ、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性等も十分に満足するものであり、特に、フレキシブルプリント配線板用液状ソルダーレジストインキ組成物に適している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA06 AA07 AA08 AA10
AA13 AA14 AB15 AC01 AC04
AD01 BC31 BC74 BC85 CA00
CC03 CC17
4J011 AC04 QB13 RA11 SA01 SA31
SA51 SA61 SA63 SA64 SA84
UA01 VA01 WA01 WA10
4J029 AA01 AB07 AC01 AC02 AE18
BB11A BE03 BF16 BF17
BF19 BH03 GA13 GA42 GA43
GA51 HA01 HB06 KD12
4M109 AA02 BA04 CA12 EA03 EA11
EB02 EB18 EC02 EC05 EC09
EC20 ED02 GA10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327758

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C08G 63/52

C08F 2/50

G03F 7/027

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 11-144774

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

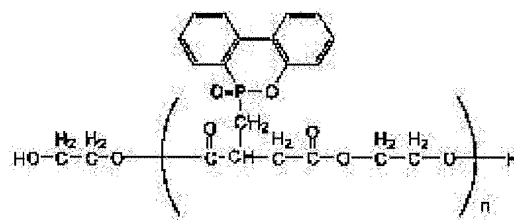
(22)Date of filing : 25.05.1999

(72)Inventor : MATSUO YUICHIRO
MORI SATORU
KOYANAGI TAKAO
YOKOSHIMA MINORU**(54) UNSATURATED GROUP-BEARING POLYCARBOXYLIC ACID RESIN, RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject unsaturated group-bearing polycarboxylic acid resin that permits photographic development with a dilute aqueous alkali, and gives a resin composition that forms resist cured layers or the like having excellent flexibility, folding strength, adhesion, chemical resistance, heat resistance and flame retardancy by allowing a specific unsaturated group-bearing diol and a specific diol to react with acid anhydride group-bearing compounds.

SOLUTION: The objective polycarboxylic acid resin is obtained by allowing (A) an unsaturated group-bearing diol prepared from (i) an epoxy resin bearing two epoxy groups in one molecule (for example, diglycidyl ether or the like) and (ii) an unsaturated group-bearing monocarboxylic acid [for example, (meth) acrylic acid] to react with (B) a diol of the formula ((n) is 1-15) (C) polyols other than the components A and B (for example, alkyl polyol or the like) and (E) a compound bearing two acid anhydride groups in one molecule (for example, pyromellitic dianhydride, preferably at 60-150° C.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

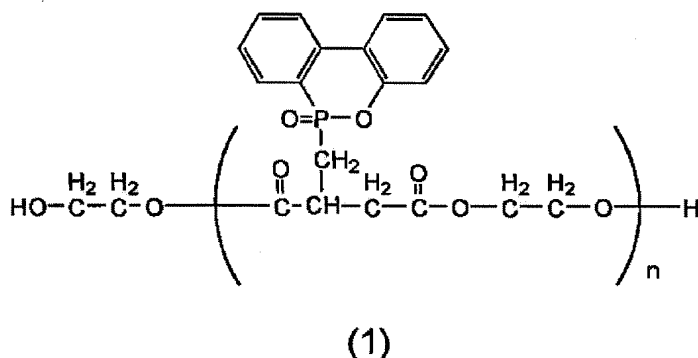
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]an unsaturation group content diol compound (c) produced by making an epoxy resin (a) and monocarboxylic acid having unsaturated groups (b) which have two epoxy groups in one molecule react, and a formula (1)

[Formula 1]



(the average value of n is the number of 1-15 among a formula.) -- unsaturation group content polycarboxylate resin (A) which makes polyol compounds (e) other than (c) and the (d) ingredient, and the compound (f) which has two acid anhydride groups in one molecule come to react to the diol compound (d) expressed as an optional component.

[Claim 2]A resin composition containing unsaturation group content polycarboxylate resin (A) according to claim 1 and a diluent (B).

[Claim 3]The resin composition containing a photopolymerization initiator (C) and a hardening component (D) according to claim 2.

[Claim 4]The resin composition according to claim 2 or 3 which is an object for the resist of a printed-circuit board.

[Claim 5]A hardened material of a resin composition given in any 1 paragraph of claims 2 thru/or 4.

[Claim 6]An article which has a layer of a hardened material of the resin composition according to claim 5.

[Claim 7]The article according to claim 6 which is a printed wired board.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to new unsaturation group content polycarboxylate resin, the resin composition using this, and its hardened material. In detail, can use it for a cover lay, a solder resist, plating resist, etc. in the case of flexible printed wiring board manufacture, and development is possible in dilute-alkali solution, It is related with the resin composition which gives a hardened material suitable for the resist excellent in flexibility, folding endurance, adhesion, chemical resistance, heat resistance, fire retardancy, etc., and its hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in various fields, the ultraviolet curing setup-of-tooling product has been used abundantly by the reasons of saving resources, energy saving, the improvement in workability, a productivity drive, etc. also in the printed wired board processing field, various ink, such as solder resist ink and marking ink, shifted to the ultraviolet curing setup-of-tooling product from the conventional heat-curing setup-of-tooling product for the same reason. For example, to JP,56-40329,B, the hardenability photosensitive materials containing the resultant of the epoxy resin-photopolymerization nature alpha, beta-unsaturated-carboxylic-acid addition product, and a dibasicity carboxylic anhydride, a photopolymerization nature monomer, and a photopolymerization initiator are indicated. The type stuck using adhesives after the solder resist used for the polyimide substrate called flexible printed wiring board pierces the polyimide film called a coverlay film with the metallic mold aligned with the pattern until now, It was a thing of the type which applies the ultraviolet curing type or the heat-hardened type solder resist ink which gave flexibility with screen printing. The demand of high degree of accuracy and high resolution nature increased also to the solder resist for the densification realization accompanying progress of electronics in the general printed wired board called a rigid (hard) board. In the conventional screen printing, since pattern accuracy is not acquired, the liquefied photoresist method is proposed and it is introduced not less than 50% now.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although densification has been required also in the field of a flexible printed wiring board in recent years, Since the coat of what is obtained is hard and adhesion of pattern accuracy with polyimide is bad in the conventional liquefied photograph solder resist, Sufficient flexibility or folding endurance are not obtained, and the workability of what is obtained to some extent is bad, and chemical resistance and heat resistance of flexibility are insufficient, and it is not proposed about fire retardancy.

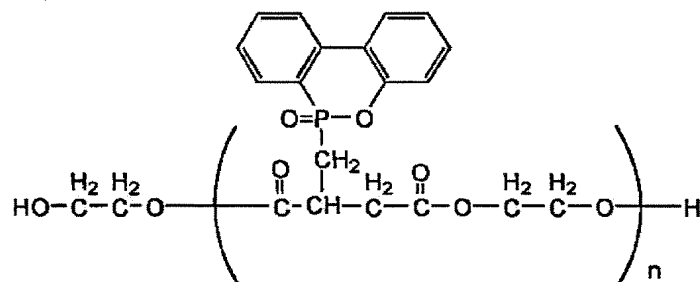
[0004]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention persons may solve the aforementioned technical problem, by using specific polycarboxylate resin wholeheartedly as a result of research, Development in dilute-alkali solution is possible, and a resin composition suitable for a resist ink composition for flexible printed wiring boards which excels [fire retardancy / flexibility, folding endurance, adhesion, chemical resistance heat resistance,] also in the cured film was found out. Namely, an unsaturation group content diol compound (c) and a

formula (1) which are produced by this invention making EHOKISHI resin (a) and monocarboxylic acid having unsaturated groups (b) which have two epoxy groups in 1.1 molecules react

[0005]

[Formula 2]



(1)

[0006](average value of n is the number of 1-15 among a formula.) -- with a diol compound (d) expressed. As an optional component, polyol compounds (e) other than (c) and the (d) ingredient, Unsaturation group content polycarboxylate resin (A) to which a compound (f) which has two acid anhydride groups in one molecule is made to come to react, A resin composition containing unsaturation group content polycarboxylate resin (A) and a diluent (B) of a statement in 2.1, 3. Resin composition containing photopolymerization initiator (C) and hardening component (D), 4. It is related with 2 or 3 paragraph which is an object for the resist of a printed-circuit board, without an article which has a layer of a hardened material of a resin composition of a statement, a hardened material of a resin composition given in any 1 paragraph of 5.2 thru/or 4 paragraph, and a resin composition of a statement in 6.5, and an article given in 6 paragraphs which is 7. printed wired board.

[0007]Unsaturation group content polycarboxylate resin (A) of this invention, An unsaturation group content diol compound (c) produced by making an epoxy resin (a) and monocarboxylic acid having unsaturated groups (b) which have two epoxy groups in one molecule react, and a diol compound (d) expressed with said formula (1), It can obtain by making polyol compounds (e) other than (c) and the (d) ingredient, and a compound (f) which has two acid anhydride groups in one molecule react as an optional component.

[0008]It is the 1st reaction, and a hydroxyl group is formed by reaction of an epoxy group of an epoxy resin (a), and a carboxyl group of monocarboxylic acid (b), and, specifically, the (c) ingredient is obtained. Subsequently, a hydroxyl group of (e) of (c), (d), and an optional component carries out an esterification reaction to a compound (f) which has two acid anhydride groups in one molecule.

[0009]As an epoxy resin (a) which has two epoxy groups in one molecule, as for a metaphor, a diglycidyl ether compound, a diglycidyl ester compound, a diglycidyl amine compound, etc. are mentioned.

[0010]A diglycidyl ether compound is obtained by adding 1 Eq or more of latters, and making a diol compound and epichlorohydrin react to 1 Eq of the former hydroxyl groups. As a polyol compound, for example Bisphenol A, the bisphenol F. Bis(4-hydroxyphenyl)ketone, a bis(4-hydroxyphenyl)sulfone, Resorcinol, biphenol, tetramethyl biphenol, tetra alkyl biphenol, Hydrogenation bisphenol A, the hydrogenation bisphenol F, tetrabromobisphenol A, Ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, Propylene glycol, a polypropylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, 1,9-nonanediol, 1,4-hexanedimethanol, dimer aciddiol, etc. are raised.

[0011]A diglycidyl ester compound is obtained by making epichlorohydrin 1 Eq or more of latters react to a dicarboxyl compound in addition to 1 Eq of the former carboxyl groups. As a poly carboxyl compound, phthalic acid, tetrahydrophthal acid, hexahydrophthalic acid and methylene tetrahydrophthal acid, methyl and methylene tetrahydrophthal acid, amber acid, maleic acid, etc.

are raised, for example. The Gigli Scythia Min compound is obtained by making epichlorohydrin 1 Eq or more of latters react to a poly amino compound in addition to 1 Eq of former amino groups. As a poly amino compound, aniline, o-toluidine, etc. are mentioned, for example.

[0012]Next, as said monocarboxylic acid having unsaturated groups (b), a reactant of acrylic acid, crotonic acid, alpha-cyanocinnamic acid, cinnamic acid, saturation or unsaturated dibasic acid, and an unsaturation group content monoglycidyl compound is mentioned, for example. As acrylic acid, for example A dimer of acrylic acid, methacrylic acid, The half ester which is an equimolar reactant of a beta-styryl acrylic acid, beta-furfuryl acrylic acid, saturation, or unsaturation 2 base acid anhydride and an acrylate derivative which has one hydroxyl group in one molecule (meta). The half ester which are the equimolar reactants of saturation or unsaturated dibasic acid, and monoglycidyl (meta) acrylate derivatives is raised.

[0013]As saturation used for half ester manufacture, or an unsaturation 2 base acid anhydride, For example, it is raised in a succinic anhydride, a maleic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, methylhexahydrophthalic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, itaconic acid anhydride, methyl, and methylene tetrahydro *****. As acrylate derivatives which have one hydroxyl group in one molecule (meta), For example, hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate,

Hydroxybutyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta) acrylate, acrylate (meta) of phenyl glycidyl ether, etc. are raised.

[0014]As saturation used for another half ester manufacture, or unsaturated dibasic acid, For example, succinic acid, maleic acid, adipic acid, phthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, itaconic acid, fumaric acid, etc. are raised, and glycidyl (meta) acrylate etc. are raised as monoglycidyl (meta) acrylate derivatives, for example.

[0015]these monocarboxylic acid having unsaturated groups (b) -- it can be independent, or it can mix and can use. Especially desirable monocarboxylic acid is acrylic acid (meta).

[0016]In order to obtain an unsaturation group content diol compound (c), making it react to 1 Eq of an epoxy group of the above-mentioned epoxy resin (a) by monocarboxylic acid having unsaturated groups (b) and a ratio used as about 0.8-1.3 mol makes it react by a ratio which will be about 0.9-1.1 mol preferably desirable especially.

[0017]To reaction time, as a diluent, ketone, such as ethyl methyl ketone and cyclohexane. Aromatic hydrocarbon, such as toluene, xylene, and tetramethyl benzene. Glycol ether, such as dipropylene glycol wood ether and dipropylene glycol diethylether. Ester species, such as ethyl acetate, butyl acetate, butyl-cellosolve acetate, and carbitol acetate, Organic solvents, such as petroleum solvents, such as aliphatic hydrocarbon, such as octane and Deccan, petroleum ether, petroleum naphtha, hydrogenation petroleum naphtha, and solvent naphtha. Or carbitol (meta). acrylate, phenoxyethyl (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, It is preferred to use reactant monomers, such as tris(hydroxyethyl) isoSHIANURETOTORI (meta) acrylate and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate.

[0018]It is preferred to use a catalyst, in order to promote a reaction. As a catalyst, for example Triethylamine, pen JIRUJI methylamine, Methyl triethyl ammoniumchloride, a benzyl trimethylammonium star's picture, benzyl trimethylammonium iodide, triphenylphosphine, a triphenylstibine, octanoic acid chromium, an octanoic acid zirconium, etc. are raised. The amount of this catalyst used is 0.1 to 10 % of the weight preferably to a reaction-raw-materials mixture. In order to prevent a polymerization under reaction, it is preferred to use polymerization inhibitor. As polymerization inhibitor, hydroquinone, methylhydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, catechol, pyrogallol, etc. are raised, for example. The amount used is 0.01 to 1 % of the weight preferably to a reaction-raw-materials mixture. Reaction temperature is 60-150 ** preferably. Reaction time is 5 to 60 hours preferably.

[0019]A diol compound (d) expressed with said formula (1) used by this invention, It is a 2 (9,10 - dihydro-9-oxa 10-oxide 10-phospha phenon Trenn 10-yl) methylsuccinic acid bis-(2-hydroxyethyl)-ester polymerization thing, and can obtain easily from a commercial scene. for example, made in Sanko Development Science laboratory and names of articles Average value of n in M-Ester-HP (average molecular weight 2500) and a formula (1) is about 6.7. etc. -- it is .

[0020]As polyol compounds (e) other than (c) used by this invention, and (d), As for a metaphor, alkyl polyol, polyester polyol, polyether polyol, polybutadiene polyol, the Fenno RIKKU polyol, silicone polyol, urethane polyol, etc. are mentioned.

[0021]As alkyl polyol, for example 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, 1,9-nonanediol, 1,4-hexanedimethanol, dimer aciddiol, dimethylol propionic acid, etc. are mentioned.

[0022]As polyester polyol, condensed type polyester polyol, addition condensation polyester polyol, polycarbonate polyol, etc. are mentioned. As condensed type polyester polyol, ethylene glycol, propylene glycol, A diethylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, Diol compounds, such as 1,6-hexanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, 1,9-nonanediol, 1,4-hexanedimethanol, dimer aciddiol, and a polyethylene glycol, It is obtained by a condensation reaction with organic polybasic acid, such as adipic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, sebacic acid, pyromellitic acid, and ethylene glycol bis(trimellitate), and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0023]As addition condensation polyester polyol, a polycaprolactone is mentioned, for example and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. Polycarbonate polyol is compounded by an ester interchange method by formation of direct phosgene of polyol, and diphenyl carbonate, etc., and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0024]As polyether polyol, a PEG system, a PPG system, PTG system polyol, etc. are mentioned. PEG system polyol made a reactional initiator a compound which has active hydrogen, addition condensation of the ethyleneoxide is carried out, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. PPG system polyol made a reactional initiator a compound which has active hydrogen, addition condensation of the propylene oxide is carried out, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. PTG system polyol is compounded by cationic polymerization of a tetrahydrofuran, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0025]As polyether polyol other than the above-mentioned polyether polyol, an ethylene KISAIDO addition or a propylene oxide addition of bisphenol A, etc. is mentioned, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0026]. As other polyols, it is a gay or a copolymer which has hydroxyl at the end by copolymer of butadiene. Fire-resistant polyol containing polybutadiene polyol, FENORIKKU polyol which contains a phenol molecule in intramolecular, a phosphorus atom, a halogen atom, etc., silicone polyol which has a siloxane bond, etc. are mentioned, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. They can be used for them for two or more sorts, these polyol compounds being able to be independent or mixing.

[0027]As urethane polyol, it is mentioned by reactant of the above-mentioned polyol compound and a polyisocyanate compound, and as a polyisocyanate compound, 2 and 4- and/or 2, 6-tolylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), A polymeric MDI, 1, 5-naphthylene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate (XDI), the hydrogenation XDI, the hydrogenation MDI, lysine diisocyanate, etc. are mentioned. They can be used for them for two or more sorts, these polyisocyanate compounds being able to be independent or mixing.

[0028]It is preferred that an isocyanate group of a polyisocyanate compound carries out a less than 0.5 to 1.0 equivalent reaction to 1 Eq of hydroxyl groups of said polyol compound. this urethane-ized reaction can be performed by a publicly known method -- reaction temperature -- usually -- ordinary temperature -- 100 °C is 50-90 °C preferably. Although a reaction of these hydroxyl groups and an isocyanate group advances with a non-catalyst, catalysts, such as triethylamine, dibutyltin laurate, and dibutyltin diacetate, may be added, for example.

[0029]As a compound (f) which has two acid anhydride groups in one molecule, For example, pyromellitic dianhydride, benzophenone tetracarboxylic dianhydride, Biphenyl tetracarboxylic dianhydride, biphenyl ether tetracarboxylic dianhydride, diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, butane tetracarboxylic dianhydride, ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate), etc. are mentioned.

[0030]Next, an unsaturation group content diol compound (c), a diol compound (d) expressed

with a formula (1), A reaction of polyol compounds (e) other than (c) and (d), and a compound (f) which has two acid anhydride groups in the aforementioned one molecule as an optional component, Aforementioned (c) + (d) It is preferred to make 0.1–0.9 Eq of compounds (f) which have two acid anhydride groups in the aforementioned one molecule per 1 Eq of hydroxyl groups of the sum total of + (e) react. As for 60–150 ** and reaction time, 1 to 10 hours is preferred, and reaction temperature may add catalysts, such as triethylamine, 0.1 to 10%.

[0031]As a using rate of (c) and (d)+ (e), 40 to 99 % of the weight is desirable especially preferred, (c of a using rate of (c), (d), and (e)) is 70 to 97 % of the weight, and a total amount of (d)+ (e) is 1 to 60 % of the weight preferably, and is 3 to 30 % of the weight especially preferably. (d) is 40 to 100 % of the weight preferably, a using rate of (d) and (e) is 60 to 100 % of the weight especially preferably, and preferably, (e) is 0 to 60 % of the weight, and is 0 to 40 % of the weight especially preferably.

[0032]Thus, 30–200 are desirable especially preferred, and acid values (mgKOH/g) of obtained unsaturation group content polycarboxylate resin (A) are 50–150.

[0033]A resin composition of this invention contains unsaturation group content polycarboxylic acid (A) and a diluent (B). As for quantity of unsaturation group content polycarboxylic acid (A) contained in this resin composition, 10 to 80 % of the weight is preferred among a constituent, and its 15 to 75 % of the weight is especially preferred.

[0034]As a diluent (B), an organic solvent and/or a photopolymerization nature monomer can be used, for example. As a typical thing of an organic solvent, for example Ketone, such as ethyl methyl ketone and cyclohexanone. Aromatic hydrocarbon, such as toluene, xylene, and tetramethyl benzene. Methyl cellosolve, butyl cellosolve, methylcarbitol, butylcarbitol, Propylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monoethyl ether, Glycol ether, such as dipropylene glycol diethylether and triethylene glycol monoethyl ether. Ester species, such as ethyl acetate, butyl acetate, butyl-cellosolve acetate, and carbitol acetate, Petroleum solvents, such as aliphatic hydrocarbon, such as alcohols, such as ethanol, propanol, ethylene glycol, and propylene glycol, octane, and Deccan, petroleum ether, petroleum naphtha, hydrogenation petroleum naphtha, and solvent naphtha, etc. can be mentioned.

[0035]On the other hand as a typical thing of a photopolymerization nature monomer, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and 2-hydroxypropyl (meta) acrylate. Mono- ** of glycols, such as ethylene glycol, methoxy tetraethylene glycol, and a polyethylene glycol, di(meth)acrylate. Acrylamide (meta), such as N,N-dimethyl(meta) acrylamide and N-methylol(metha)acrylamide. Amino alkyl (meta) acrylate, such as N,N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate. Hexandiol, trimethylolpropane, pentaerythritol, Polyhydric alcohol, such as ditrimethylol propane, dipentaerythritol, and tris-hydroxyethyl isocyanurate. Or such ethyleneoxides or the multivalent (meta) acrylate of a propylene oxide addition, Ethyleneoxide of phenols, such as phenoxyethyl (meta) acrylate and poly ETOKISHIJI (meta) acrylate of bisphenol A, or the acrylate (meta) of a propylene oxide addition, glycerin diglycidyl ether, The acrylate (meta) of glycidyl ether, such as trimethylolpropane triglycidyl ether and triglycidyl isocyanurate. epsilon-caprolactone denaturation (meta) acrylate, melamine (meta) acrylate, etc., such as caprolactone denaturation tris (acryloxyethyl) isocyanurate, can be mentioned.

[0036]As for quantity of a diluent (B) which is used as two or more sorts of mixtures, and is contained in a constituent of this invention, the inside of a constituent and 5 to 80 % of the weight are desirable especially preferred independently, and the aforementioned diluent (B) is 10 to 70 % of the weight.

[0037]The purpose of using said diluent (B) in the case of a photopolymerization nature monomer, (A) It is for carrying out film formation more to dilute an ingredient, to change into the state of being easy to apply, and to enhance photopolymerization nature, for a case of an organic solvent to make the (A) ingredient dissolve and dilute, to apply it as liquefied by it, and to make it dry subsequently. Therefore, according to a diluent to be used, an exposure system of either [which contacts a photo mask to a coat] a contact method or a noncontact method is used.

[0038]A photopolymerization initiator (C) may be contained in a resin composition of this invention. As a photopolymerization initiator (C), for example Benzoin, benzoin methyl ether,

Benzoin, such as benzoin iso-propyl ether, an acetophenone, A 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone, a 2,2-diethoxy- 2-phenylacetophenone, an 1,1-dichloroacetophenone, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2-methyl- 1 - [4-(methylthio) phenyl] Acetophenones, such as 2-morpholino propan-1-one and a N,N-dimethylamino acetophenone. 2-methylantraquinone, 2-ethylantraquinone, 2-tert-butylantraquinone, Anthraquinone, such as 1-chloroanthraquinone, 2-amyl anthraquinone, and 2-aminoanthraquinone. A 2,4-dimethyl thioxan ton, 2, 4-diethylthio xanthone, Thioxan tons, such as 2-chloro thioxan ton and a 2,4-diisopropyl thioxan ton. Ketals, such as acetophenone dimethyl ketal and benzyl dimethyl ketal.

Benzophenone, methylbenzophenone, 4,4'-dichlorobenzophenone, 4,4'-screw diethylamino benzophenone, MIHIRAZU ketone, There is phosphine oxide, such as benzophenones, such as 4-benzoyl-4'-methyldiphenyl sulfide, and 2,4,6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, and it can be independent or can use combining two or more sorts.

[0039]Desirable combination is the 2-methyl- 1. - [4-(methylthio) phenyl] -2-morpholino propan-1-one (the Ciba-Geigy make, IRGACURE 907) and 2 and 4-diethylthio xanthone (the Nippon Kayaku Co., Ltd. make.) It is combination with the kaya cure DETX, 2-isopropyl thioxan ton, or 4-benzoyl-4'-methyldiphenyl sulfide, etc.

[0040]Among a nonvolatile component of a resin composition of this invention, 0.5 to 20 % of the weight is desirable especially preferred, and a using rate of a photopolymerization initiator (C) is 1 to 10 % of the weight.

[0041]To a photopolymerization initiator (C), N and N-dimethylaminobenzoic acid ethyl ester, A photosensitizer like the third class amines, such as N,N-dimethylamino isoamyl benzoate ester, pentyl 4-dimethylamino benzoate, triethylamine, and triethanolamine, can be used combining independent or two sorts or more. The amount used is about 0.1 to 20 % of the weight among a nonvolatile component of a resin composition.

[0042]It may react by a hydroxyl group, a carboxyl group, etc. and heat of the (A) ingredient which are the main ingredients in what does not have an unsaturated double bond and itself hardens by heat, ultraviolet rays, etc. as a hardening component (D), and a constituent of this invention, ultraviolet rays, etc. The purpose of using said hardening component (D) raises various characteristics as solder resists, such as adhesion, heat resistance, and plating-proof nature.

[0043]An epoxy compound which has one or more epoxy groups, for example in one molecule as a hardening component (D), Bisphenol A system compounds, such as compounds, such as melamine derivatives, such as hexamethoxy melamine, hexabutoxy-ized melamine, and condensation hexamethoxy melamine, and a dimethylolurea, and tetramethylolbisphenol A, an oxazoline compound, etc. can be mentioned.

[0044]As an epoxy compound which has one or more epoxy groups in one molecule, For example, a bisphenol A type epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, a bromination bisphenol A type epoxy resin, Novolak type epoxy resin of bisphenol A, an amino group content epoxy resin, a rubber modified epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, a BIKISHIRE Norian type epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, etc. can be mentioned.

[0045]As a bisphenol A type epoxy resin, product [made from Oil recovery Shell], Epicoat 1009 and 1031, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, Epiclon N-3050, N-7050, Dow Chemical Co. make, DER-642U, and DER-673MF etc. are raised, for example. As a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, the Tohto Kasei Co., Ltd. make, ST-2004, and ST-2007 grade are raised, for example. As bisphenol F type epoxy resin, the Tohto Kasei Co., Ltd. make, YDF-2004, and YDF-2007 grade are raised, for example. As a bromination bisphenol A type epoxy resin, a product made from Sakamoto Pharmaceutical industry, SR-BBS, SR-TBA-400, the Tohto Kasei Co., Ltd. make, YDB-600, and YDB-715 grade are raised, for example.

[0046]As novolak type epoxy resin, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, EPPN-201, EOCN-103, EOCN-1020, BREN, etc. are raised, for example. As novolak type epoxy resin of bisphenol A, the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and Epiclon N-880 grade are raised, for example. As an amino group content epoxy resin, a product made from Oil recovery Shell, YL-931, and YL-933 grade are raised, for example. As a rubber modified epoxy resin, the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, Epiclon TSR-601, made in Ey See Earl, and R-1415-1 grade are raised, for example.

As a bisphenol smooth S form epoxy resin, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, EBPS-200, the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, and Epilcon EXA-1514 grade are raised, for example. As a BIKISHIRE Norian type epoxy resin, triglycidyl isocyanurate, such as diglycidyl terephthalate, such as the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make and PUREMMA DGT, a product made from Nissan Chemicals, and TEPIC, a product made from Oil recovery Shell, and YX-4000 grade are raised, for example. As cycloaliphatic epoxy resin, bisphenol type epoxy resin of a product made from Oil recovery Shell and YL-6056 grade, the Daicel Chemical Industries, Ltd. make, and SEROKI side 2021 grade are raised, for example.

[0047]As for quantity of a hardening component (D) which is used as two or more sorts of mixtures, and is contained in a constituent of this invention, the inside of a presentation part and 1 to 50 % of the weight are desirable especially preferred independently, and the aforementioned hardening component (D) is 3 to 45 % of the weight.

[0048]When using an epoxy compound in said hardening component (D), in order to improve further with the characteristics, such as adhesion, chemical resistance, and heat resistance, it is preferred to use together an epoxy resin hardener and hardening accelerators. It can be independent, or two or more sorts can be mixed, and these epoxy resin hardener and hardening accelerators can be used. 0.01 to 25 weight section is desirable especially preferred to said epoxy compound 100 weight section, and the amount of epoxy resin hardener used is 0.1 to 15 weight section. Hardening accelerators are used suitably if needed.

[0049]As an epoxy resin hardener, for example An imidazole derivative, acetoguanamine, Guanamines, polyamine and such organic acid salt, and/or epoxy adducts, such as benzoguanamine, An amine complex of boron trifluoride, a triazine derivative, the third class amines, and polyphenol. An equimolar reactant of said polybasic acid anhydride, styrene maleic anhydride resin, a phenylisocyanate, organic polyisocyanate, such as an equimolar reactant of dimethylamine, tolylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, and dimethylamine, etc. are raised.

[0050]As an imidazole derivative, for example The Shikoku Chemicals Corp. make, 2MZ, 2E4MZ, C11Z, C17Z, 2PZ, 1 B-2 MZ, 2 MZ-CN, 2E4 MZ-CN, C11 Z-CN, 2 PZ-CN, 2 PHZ-CN, 2 MZ-CNS, 2E4 MZ-CNS, 2 PZ-CNS, 2 MZ-AZINE, 2E4 MZ-AZINE, C11 Z-AZINE, 2 MA-OK, 2P4MHZ, 2PHZ, 2P4BHZ, etc. are raised. As polyamine, diaminodiphenylmethane, m-phenylenediamine, m-xylenediamine, diaminodiphenyl sulfone, dicyandiamide, urea, a urea derivative, melamine, multi-base hydrazide, etc. are raised, for example. As a triazine derivative, ethyldiamino-S-triazine, 2,4-diamino-S-triazine, 2,4-diamino-6-xylyl S-triazine, etc. are raised, for example. As the third class amines, for example Trimethylamine, triethanolamine, N,N-dimethyloctyl amine, N-benzyl dimethylamine, pyridine, N-methylmorpholine, hexa(N-methyl) melamine, 2,4,6-tris (dimethylamino phenol), tetramethyl guanidine, m-aminophenol, etc. are raised. As polyphenol, polyvinyl phenol, a polyvinyl phenol odor matter ghost, phenol novolac, alkylphenol novolac, etc. are raised, for example.

[0051]As hardening accelerators, for example Tributyl phosphine, triphenyl phosphine, Organic phosphine, such as tris-2-cyanoethylphosphine, a tri-n-butyl (2,5-dihydroxyphenyl) phosphonium star's picture, Phosphonium salt, such as hexadecyl tributyl phosphonium chloride. Quarternary ammonium salt, such as benzyl trimethylammonium chloride and phenyl tributyl ammoniumchloride. JIFENIRUYODONIUMUTETORAFURUOROBO ROETO, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, An optical cationic polymerization catalyst of 2,4,6-triphenylthio pyrylium hexafluorophosphate, the Ciba-Geigy make, IRGACURE 261, a product made from Asahi Electrification, and Optomer SP-170 grade, etc. are raised.

[0052]Further, a constituent of this invention the characteristics, such as adhesion and hardness, if needed in order to improve Barium sulfate, Inorganic bulking agents, such as barium titanate, silicon oxide powder, fine-powder-form silicon oxide, amorphous silica, talc, clay, magnesium carbonate, calcium carbonate, an aluminum oxide, aluminium hydroxide, and mica powder, can be used. 0 to 60 % of the weight in a constituent of this invention is desirable especially preferred, and the amount used is 5 to 40 % of the weight.

[0053]If needed Copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, AIOJIN green, Diarylide Yellow, Crystal Violet, Colorant, such as titanium oxide, carbon black, and Naphthalene Black,

Hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, tert-butylcatechol, A defoaming agent and/, such as thickeners, such as polymerization inhibitor, such as pyrogallol and phenothiazin, asbestos, Orr Ben, Benton, and montmorillonite, a silicone series, a fluorine system, and a polymers system. Or the additive agents like adhesion grant agents, such as a leveling agent, an imidazole series, a thiazole system, a triazole series, and a silane coupling agent, can be used.

[0054]The copolymers of ethylene nature unsaturated compounds, such as acrylic ester. Binder resin and polyester (meta) acrylate, such as a polyhydric alcohol class and polyester resin which are compounded from a polybasic acid compound, Photopolymerization nature oligomer, such as polyurethane (meta) acrylate and epoxy (meta) acrylate, can be used in the range which does not have on various characteristics as a solder resist.

[0055]Water can also be added for a fall of the inflammability of a constituent of this invention. In adding water, a carboxyl group of the (A) ingredient Trimethylamine, Amines [, such as triethylamine,], N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N,N-dimethylaminopropyl(meta) acrylamide, N,N-dimethyl(meta) acrylamide, It is preferred to make it dissolve the (A) ingredient in water by carrying out salt formation with an acrylate compound which has the 3rd class amino groups, such as acryloyl morpholine, N-isopropyl(meta) acrylamide, and N-methylolacrylamide (meta).

[0056]A constituent of this invention blends the above-mentioned combination ingredient at a desirable aforementioned rate, and is obtained by mixing uniformly by a roll mill etc.

[0057]A constituent of this invention is liquefied, and is useful as resist ink, and can be used also as a paint, a coating agent, adhesives, etc. It can also be used applying a constituent of this invention on a film base, being able to evaporate an organic solvent, and making it into film state.

[0058]A hardened material of this invention stiffens a resin composition of above-mentioned this invention by the active light exposure of ultraviolet rays etc. Hardening by active light exposure of ultraviolet rays etc. can be performed with a conventional method. For example, what is necessary is just to use ultraviolet ray generators, such as a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, xenon light, and ultraviolet-rays luminescence laser (excimer laser etc.), when irradiating with ultraviolet rays. A hardened material of a resin composition of this invention is used for electrical and electric equipment and electronic parts like a printed circuit board as layer insulation material for a permanent resist or build up construction methods, for example. As for thickness of this hardened material layer, about 1-60 micrometers is preferred at about 0.5-160 micrometers.

[0059]A printed wired board of this invention can be obtained as follows, for example. Namely, a constituent of this invention is adjusted to viscosity which was suitable for a coating method if needed, To a flexible printed wiring board by which circuit formation was carried out, for example, screen printing, By methods, such as a spray method, the roll coat method, electrostatic spray painting, and the curtain coat method, 0.5-160 micrometers, After applying a constituent of this invention by 1-60-micrometer thickness preferably and drying a coat at 60-110 **, a negative film is directly contacted to a coat (.). or it places on a coat in the state where it does not contact -- for improvement in various physical properties, after irradiating with active light subsequently and carrying out dissolution removal (development) of the unexposed portion in dilute-alkali solution (for example, 0.5 to 2% sodium carbonate solution etc.), With an exposure and/or heating (it is 0.5 to 1.0 hour at 100-200 **) of active light, sufficient hardening is performed and a cured film is obtained. Thereby, various characteristics, such as the heat resistance of a resist film excellent in flexibility, solvent resistance, acid resistance, adhesion, and an electrical property, can be made to improve. As active light, ultraviolet rays, visible light, etc. are raised, for example. As a source of active light, low pressure or a high-pressure mercury-vapor lamp, xenon light, etc. are raised, for example.

[0060]As an alkaline aqueous solution used for the above and development, dilute-alkali solution, such as a potassium hydrate, sodium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium phosphate, a sodium silicate, ammonia, and amines, is raised, for example. As a source of irradiation light for carrying out photo-curing, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a

xenon lamp, or a metal halide lamp is suitable. In addition, laser beams etc. can be used as active light for exposure.

[0061]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely. The part in an example is a weight section.

[0062] 500 copies of synthetic example 1 tetramethyl bisphenol glycidyl ether (name-of-article YX-4000, product made from Oil recovery Shell Epoxy), 187.7 copies of acrylic acid, 3.44 copies of triphenyl phosphine, and 0.68 copy of p-methoxy phenol were prepared, and temperature up and after dissolving, it reacted to 60 ** at 98 ** for 32 hours. subsequently, a 2-(9,10-dihydro-9-oxa 10-oxide 10-phosphorphenanthrene 10-yl) methylsuccinic acid bis-(2-hydroxyethyl)-ester polymerization thing (made in Sanko Development Science laboratory.) Added name-of-article M-Ester-HP, average molecular weight abbreviation 2500 100 copy, 193.6 copies of pyromellitic dianhydride, and 530 copies of carbitol acetate, it was made to react at 98 ** for 24 hours, and unsaturation group content polycarboxylate resin (A-1) of solid content acid value 103 mgKOH/g was obtained.

[0063] 168 copies of synthetic example 2 bisphenol A diglycidyl ether, 72 copies of acrylic acid, 1.2 copies of triphenyl phosphine, and 0.24 copy of methoxy phenol were prepared, and temperature up and after dissolving, it reacted to 60 ** at 98 ** for 32 hours. Subsequently, made in a 2-(9,10-dihydro-9-oxa 10-oxide 10-phosphorphenanthrene 10-yl) methylsuccinic acid bis-(2-hydroxyethyl)-ester polymerization thing Sanko development science laboratory, Name of article Added M-Ester-HP, average molecular weight abbreviation 2500 35 copy, 75 copies of pyromellitic dianhydride, and 189 copies of carbitol acetate, it was made to react at 98 ** for 24 hours, and unsaturation group content polycarboxylate resin (A-2) of solid content acid value 119 mgKOH/g was obtained.

[0064] The constituent was blended according to the combination presentation (a numerical value is a weight section) shown in the one to Examples 1-3 and comparative example 2 table 1, and it kneaded and prepared by 3 roll mills. This with screen printing. It applied to the copper-clad polyimide film substrate (copper thickness / 12micrometer and polyimide film thickness / 25micrometer) by which pattern formation is carried out so that it may become a thickness of 20-30 micrometers using the polyester screen of 100 meshes completely, and the coat was dried with an 80 ** air forced oven for 30 minutes. Subsequently, the negative film which has a resist pattern was stuck to the coat, and it irradiated with ultraviolet rays using ultraviolet-rays-exposure device ORC Manufacturing Co., Ltd., and form HMW-680GW (light exposure 500 mJ/cm²). Next, negatives were developed by the spray pressure of 2.0 kg/cm² for 60 seconds in 1% of sodium carbonate solution, and dissolution removal of the unexposed portion was carried out. About what was obtained, evaluation of development nature and photosensitivity was performed as below-mentioned. Then, adhesion, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, tropism-proof, folding endurance, and an inflammable examination were done as below-mentioned about the specimen which has the hardening layer obtained by performing heat cure for 40 minutes with a 150 ** air forced oven. Those results are shown in Table 1. A test method and the valuation method are as follows.

[0065] (Development nature) The following valuation basis was used.

O ** which ink was thoroughly removed and has been developed at the time of development What [has residue slightly at the time of development] x There is a portion which is not developed at the time of development. [0066] (Photosensitivity) 21 steps (made by SUTOFA) of step tablets were stuck to the coat after desiccation, and exposure exposure of the ultraviolet rays of addition light volume 500 mJ/cm² was carried out. Next, the number of stages of the coat which remained without developing negatives and developing negatives by the spray pressure of 2.0 kg/cm² for 60 seconds in 1% of sodium carbonate solution was checked.

O More than nine step ** 6 - 8 step x Five or less steps [0067] (Adhesion) According to JIS K5400, the peeling examination was done for eye 1-mm **** on the specimen with the 100 piece making-Scotch tape, the desquamative state of eye **** was observed, and the following standard estimated.

O What [does not have peeling at 100/100] ** 50/100-99/100x 0 / 100 - 49/100

[0068](Pencil hardness) It evaluated according to JIS K5400.

[0069](Solvent resistance) The specimen was immersed in isopropyl alcohol for 30 minutes at the room temperature. After checking whether there are any abnormalities in appearance, the peeling examination by a Scotch tape was done and the following standard estimated.

O What [does not have abnormalities in paint film appearance and has neither blistering nor exfoliation] x What has blistering and exfoliation in a coat [0070](Acid resistance) The

specimen was immersed in the hydrochloric acid aqueous solution at the room temperature 10% for 30 minutes. After checking whether there are any abnormalities in appearance, the peeling examination by a Scotch tape was done and the following standard estimated.

O What [does not have abnormalities in paint film appearance and has neither blistering nor exfoliation] x What has blistering and exfoliation in a coat [0071](Heat resistance) Rosin system flux was applied to the specimen and it was immersed in a 260 ** solder tub for 5 seconds. This is made into one cycle and it is 3 cycle *****. After cooling radiationally to a room temperature, the peeling examination by a Scotch tape was done and the following standard estimated.

O What [does not have abnormalities in paint film appearance and has neither blistering nor exfoliation] x What has blistering and exfoliation in a coat [0072](Flexibility) It carried out according to JIS K5400. Using the specimen, the diameter of the axis was 2 mm and observed the existence of the crack generation.

O With no crack.

x The crack went into the bent part and the hardening layer exfoliated.

[0073](Folding endurance) It carried out according to JIS K5016. The curvature radius of the folded surface was 0.38 mm, and measured the number of times of bending until a crack enters.

O More than 1000 times x 1 time [0074](Flammability) Each ingredient was blended according to the combination presentation shown in Table 1, it kneaded by 3 roll mills, and the constituent was prepared. With screen printing, this was completely applied on the Teflon sheet so that it might become a thickness of 20-30 micrometers using the polyester screen of 100 meshes, and the coat was dried with an 80 ** air forced oven for 30 minutes. Subsequently, a 150 ** air forced oven performed heat cure for 40 minutes, the hardening layer was exfoliated from the Teflon sheet, and the specimen was obtained. Fire was attached with the writer using this specimen, and the inflammable examination was done.

O Even if it does not burn or fire sticks, it disappears immediately.

x It burns.

[0075]

Table 1 comparative example 1 2 3 1 the unsaturation group content polycarboxylate resin (A-1) obtained in 2 composition examples 1 -- 69 it obtained in 69 composition example 2 --

unsaturation group content polycarboxylate resin (A-2) 64KAYARAD ZBR *1. 69KAYARAD PCR *2 64U-200AX. *3 5.0M-325 *4 3.5KAYARAD. DPHA *5 3.5 3.5 3.5 IRGACURE 907*6 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 KAYACURE DETX-S *7 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 KAYACURE BMS. *8 1.01.0 1.0 1.0 1.0R-1415-1*9 10.0EXA-4800 *10 10.0 10.0 10.010.0 dicyandiamide (epoxy curing agent) 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 silica (inorganic bulking agent) 10.0 10.0. 10.0 10.0 10.0 copper phthalocyanine blue (paints) 0.5 0.5 0.5 0.5 Aerosil #200 *11 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 MODAFURO *12 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 -----

----- Development nature O O O ** O photosensitivity O O. O x O adhesion O O O O O pencil hardness 5H 5H 5H 4H 7H flexibility O O O O x folding endurance Solubility-proof [O O O O x] O O O x O acid resistance O O O x O heat resistance O O O x O flammability O O O x x [0076] Notes

KAYARAD ZBR- : 1) It is the thing which made the succinic anhydride react to the Nippon Kayaku Co., Ltd. make and bisphenol A type epoxy acrylate (thing which made acrylic acid react to the product made from Oil recovery Shell Epoxy, and Epicoat 1004), 24.5 % of the weight of carbitol acetate and 10.5 % of the weight of solvent naphtha contain, and the acid value of solid content is 100 mgKOH/g. [0077]KAYARAD PCR-; *2) It is the thing which made the succinic anhydride react to the Nippon Kayaku Co., Ltd. make and phenol novolac type epoxy acrylate (the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, thing which made acrylic acid react to EPPN-201), 24.5 % of

the weight of carbitol acetate and 10.5 % of the weight of solvent naphtha contain, and the acid value of solid content is 100 mgKOH/g. [0078]U-200AX:Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, urethane acrylate *4M-325 : *3) The product made from Toagosei Chemical industry, Mixture *6 IRGACURE 907 of caprolactone denaturation tris (acryloxyethyl) isocyanurate *5KAYARAD DPHA:Nippon Kayaku [Co., Ltd.] make, dipentaerythritol penta, and hexa acrylate: The Ciba-Geigy make, photopolymerization initiators, 2-methyl- [4-(methylthio) phenyl] -2-morpholino 1-propanone [0079]KAYACURE DETX-S : *7) The Nippon Kayaku Co., Ltd. make, a photopolymerization initiator, 2, 4-diethylthio xanthone *8KAYACURE BMS : The Nippon Kayaku Co., Ltd. make, Photopolymerization initiator and 4-benzoyl-4'-methylphenyl sulfide *9R-1415-1 : Made in Ey See Earl, The product made from rubber modified-epoxy-resin *10EXA-4800:Dainippon Ink Industry, the product made from bisphenol smooth-S-form epoxy-resin *11 Aerosil #200:Japan Aerosil, silica [anhydrous] *12 MODAFURO: The Monsanto Co. make, a leveling agent [0080]The resist ink composition of this invention and its hardened material are excellent in development nature and photosensitivity, and it is clear the hardened material's to excel in flexibility, folding endurance, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, fire retardancy, etc. so that clearly from the evaluation result of Table 1.

[0081]

[Effect of the Invention]In formation of the solder resist pattern by the thing in which the resin composition of this invention let the film in which the pattern was formed pass and for which it exposes by ultraviolet rays selectively and an unexposed portion is developed, The hardened material obtained by excelling in development nature and photosensitivity is excellent in flexibility, folding endurance, and fire retardancy, and fully satisfies adhesion, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, etc.

In particular, it is suitable for the liquefied solder resist ink composition for flexible printed wiring boards.

[Translation done.]